

A1

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001006698 A**

(43) Date of publication of application: **12.01.01**

(51) Int. Cl
H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/10

(21) Application number: **11176789**

(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CO LTD**

(22) Date of filing: **23.06.99**

(72) Inventor: **ENAMI YOSHIAKI**

(54) **SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL
AND MANUFACTURE OF ITS DIFFUSION LAYER**

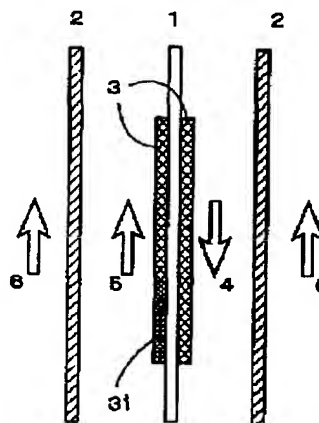
side and exhaust side.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell of solid polymer electrolyte type not undergoing any special humidification and manufacture a dispersion layer favorably applicable to this type of fuel cell.

SOLUTION: A fuel cell of solid polymer electrolyte type includes a diffusion layer 3 of electrode and a separator 2 having a reaction gas passage in such an arrangement that a solid polymer electrolyte film 1 is interposed, wherein the separator is arranged as cooled by a refrigerant. When the fuel cell is in operation, the temp. of an oxidator gas passage on its gas supply side is made lower than the temp. on the oxidator gas exhaust side, and the gas diffusion property of the diffusion layer 31 on the oxidator gas supply side is made lower than that on the exhaust side. A portion 31 with a sunk porosity is prepared by attaching carbon particles fast to the inside of the diffusion layer 3 consisting of a carbon cloth or carbon paper so that the diffusion layer is furnished with a difference in the gas diffusion property between a reaction gas supply



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-6698
(P2001-6698A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	E 5 H 0 1 8
	4/86		M 5 H 0 2 6
	4/88		C
	8/10	8/10	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-176789

(22)出願日 平成11年6月23日(1999.6.23)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 榎並 義晶

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 100075166

弁理士 山口 廉 (外2名)

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB05

DD06 EE05 EE19 HH04 HH05

5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 CC03

CC08 CX03 EE05 EE19 HH04

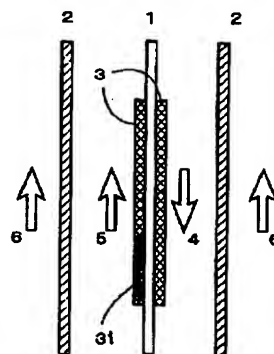
HH05

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池と同燃料電池用拡散層の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特別な加湿を行わない無加湿の固体高分子電解質型燃料電池を提供することおよび同燃料電池に好適な拡散層の製造方法を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質膜1を挟んで配設した電極の拡散層3と、反応ガス流路を有してなるセパレータ2とを備え、このセパレータは、冷却媒体により冷却可能に構成された固体高分子電解質型燃料電池において、燃料電池の運転時に、酸化剤ガス流路の酸化剤ガス供給側の温度が、酸化剤ガス排出側の温度よりも低くなるようにし、かつ、酸化剤ガス供給側の前記拡散層31のガス拡散性は、酸化剤ガス排出側のガス拡散性よりも低くなるように構成したものとする。また、カーボクロスまたはカーボンペーパーからなる拡散層3の内部に、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分31を作製し、反応ガス供給側と排出側とでガス拡散性に差を設けた拡散層を製造することとする。



1 : 電解質膜、 2 : セパレータ、 3, 31 : 拡散層、
4 : 燃料ガスの流れ方向、 5 : 酸化剤ガスの流れ方向、
6 : 冷却水の流れ方向

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜を挟んで配設した、触媒層と多孔質の拡散層とからなるアノード電極およびカソード電極と、前記アノード電極に水素を含む燃料ガスを供給・排出するための燃料ガス流路を有し、前記カソード電極に酸化剤ガスを供給・排出するための酸化剤ガス流路を有してなるセパレータとを備え、このセパレータは、冷却媒体により冷却可能に構成された固体高分子電解質型燃料電池において、燃料電池の運転時に、前記酸化剤ガス流路の酸化剤ガス供給側の温度が、酸化剤ガス排出側の温度よりも低くなるようにし、かつ、酸化剤ガス供給側の前記拡散層のガス拡散性は、酸化剤ガス排出側のガス拡散性よりも低くなるように構成したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池において、前記燃料ガス流路と酸化剤ガス流路は、燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きが、それぞれ逆方向となるように構成したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 固体高分子電解質型燃料電池用拡散層の製造方法において、カーボンプクロスまたはカーボンペーパーからなる拡散層の内部に、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製し、反応ガス供給側と排出側とでガス拡散性に差を設けた拡散層を製造することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用拡散層の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の製造方法において、アセチレンブラックとPTFEとの分散液をカーボンプクロスまたはカーボンペーパーに含浸、凝集後、熱処理することにより、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用拡散層の製造方法。

【請求項5】 請求項3記載の製造方法において、カーボンプクロスまたはカーボンペーパーにアセチレンブラック粉末を振りかけカーボン粒子を付着させた後、PTFE溶液を噴霧し、しかる後熱処理することにより、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用拡散層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体高分子電解質型燃料電池と同燃料電池用拡散層の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】一般に固体高分子電解質型燃料電池の最小発電単位であるセルの構成は図4のように表わされる。膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)は、電解質膜1の両面に貴金属(主として白金)を含む触媒層10を接合して形

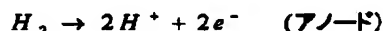
成される。MEAの外側には多孔質の拡散層3があって、燃料ガスと酸化剤ガスを通過させると同時に、電流を外部に伝える働きをする。

【0003】多孔質の拡散層3と触媒層10とを合わせて、燃料ガスが通流される側をアノード電極、酸化剤ガスが通流される側をカソード電極という。また、広義のMEAには拡散層を含めることもある。上記両電極を、燃料ガス流路および酸化剤ガス流路を備えたセパレータ2で挟むことにより、セルが構成される。このセルを多数積層したものをスタックという。

【0004】ところで、固体高分子電解質型燃料電池では、発電の過程で次のような反応が起きる。

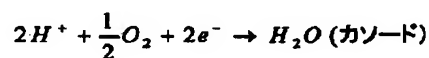
【0005】

【化1】



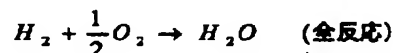
【0006】

【化2】



【0007】

【化3】



【0008】反応によって生成する水は主にカソード側に出てくるが、一部は電解質膜を透過してアノード側に出る。反応によって水素と酸素が消費され水蒸気が加わるために、反応ガスの出口では常に入口よりも水蒸気分圧が高くなる。

【0009】電解質膜にはフッ素系の高分子材料が最も一般的に使用されている。代表的な市販の電解質膜にはNafionTM(米国・デュポン社製商品名)がある。これらの電解質膜の特徴は、他の高分子電解質と比較してプロトン伝導性が高いことと、電解質膜が乾燥すると急激にプロトン伝導性が低下することである。このため固体高分子電解質型燃料電池では常に電解質膜を適当な含水状態に制御することが求められる。通常は反応ガスを加湿することによって電解質膜の乾燥を防止する。

【0010】加湿のための水は生成水を回収して利用するか、または外部より供給する。電解質は金属イオンを吸着するので、加湿に使用する水はイオン交換などの方法によって金属イオンが除去されている必要がある。また生成水を回収して利用するには付加的な装置が必要である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、特別な加湿を行わずに電解質の乾燥を防ぐことができれば、発電装置をさらに小型化、低コスト化することができる。しかしセル温度が高く、通常の運転温度である80℃以上となると、電解質膜は非常に乾燥しやすくなり、生成水だけで乾燥を防ぐことは難しくなる。このため無加湿

による運転は比較的低い温度（通常は60℃以下）で可能となる。しかし燃料が改質ガスである場合には、一酸化炭素による触媒被毒のためにセル温度が低いとセル電圧が大きく低下してしまう。従って通常のセル構造では無加湿と高いセル温度を両立させるのは困難である。

【0012】この発明は、上記の点に鑑みてなされたもので、この発明の課題は、特別な加湿を行わない無加湿の固体高分子電解質型燃料電池を提供することおよび同燃料電池に好適な拡散層の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、この発明は、固体高分子電解質膜を挟んで配設した、触媒層と多孔質の拡散層とからなるアノード電極およびカソード電極と、前記アノード電極に水素を含む燃料ガスを供給・排出するための燃料ガス流路を有し、前記カソード電極に酸化剤ガスを供給・排出するための酸化剤ガス流路を有してなるセパレータとを備え、このセパレータは、冷却媒体により冷却可能に構成された固体高分子電解質型燃料電池において、燃料電池の運転時に、前記酸化剤ガス流路の酸化剤ガス供給側の温度が、酸化剤ガス排出側の温度よりも低くなるようにし、かつ、酸化剤ガス供給側の前記拡散層のガス拡散性は、酸化剤ガス排出側のガス拡散性よりも低くなるように構成したものとす（請求項1）。

【0014】また、上記請求項1において、前記燃料ガス流路と酸化剤ガス流路は、燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きが、それぞれ逆方向となるように構成したものとす（請求項2）。

【0015】上記構成によれば、通常運転においても、無加湿運転が可能となる。その理由は下記のとおりである。

【0016】（1）酸化剤（空気）入り口部分の温度を他の部分よりも積極的に下げることにより、乾燥速度を低下させることができる。反対側にある燃料ガス部分の温度も下がるため、一酸化炭素による触媒被毒の面からは不利であるが、被毒効果は燃料ガスの入り口で最も大きく、出口側で最も小さくなるので大きな問題とはならない。

【0017】（2）上記に加えて、空気入り口側にある拡散層のガス拡散性を、拡散層の他の部分よりも小さくすることにより、空気中への水蒸気の蒸発量を抑制することができる。

【0018】（3）さらに、最も乾燥しやすい空気の入り口部分にあたる電解質で、燃料ガス側からの生成水が電解質膜を拡散する量を増やすために、請求項2の構成のように、燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きが、それぞれ逆方向となるように、燃料ガス流路と酸化剤ガス流路の流れ方向を対向させる構成とする（構成の詳細は後述）。ただし、流れ方向が対向し

ていない状態でも、燃料ガスが改質ガスのようにいくらかの水分を含んでいれば、上記（1）と（2）のみでも、無加湿は可能である。

【0019】一部のガス拡散性を低下させた前記拡散層を製造する方法としては、請求項3ないし5の製造方法が好適である。

【0020】請求項3の発明によれば、カーボクロスまたはカーボンペーパーからなる拡散層の内部に、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製し、反応ガス供給側と排出側とでガス拡散性に差を設けた拡散層を製造することとする。

【0021】上記の実施態様としては、アセチレンブラックとPTFEとの分散液をカーボクロスまたはカーボンペーパーに含浸、凝集後、熱処理することにより、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製する（請求項4）、もしくは、カーボクロスまたはカーボンペーパーにアセチレンブラック粉末を振りかけカーボン粒子を付着させた後、PTFE溶液を噴霧し、しかる後熱処理することにより、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製することとする（請求項5）。

【0022】

【発明の実施の形態】図面に基づき、本発明の実施の形態について以下にのべる。

【0023】（実施例1）図1は、本発明の実施例を示すセルの概略構成図であり、図2は、燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きについての説明図である。図4と同じ構成部材には同一の番号を付して説明を省略する。

【0024】電解質膜1は前記デュポン社製のNafionTM、拡散層3はZolteck社製のカーボクロス、拡散層31は後述する実施例3の方法により、拡散層3のカーボクロスの一部にカーボン粒子を充填して気孔率を半分以上に低下させた拡散層3の一部である。カーボン粒子を固定するために少量PTFEであるテフロンTM（米国・デュポン社製商品名）が混合してある。

【0025】セパレータ2は、ガス流通溝と冷却水の通路を有するカーボン板である。すべてのセパレータを個々に冷却することが望ましいが、場合によっては、複数の単セル毎に冷却してもよい。

【0026】燃料ガスの大筋の流れ方向4と酸化剤ガスの大筋の流れ方向5は、図に示すように対向させる。また、冷却水の流れ方向6を酸化剤ガスの流れ方向5と一致させることにより、空気入り口側の空気温度、ひいてはセル温度を他の部分よりも低下させる。

【0027】ところで、前記大筋の流れ方向の意味について、図2により説明する。図2において、大筋の流れ方向は矢印9で示す方向であり、反応ガスの全ての流れの向きがこの矢印9の向きと一致する場合には、いうまでもなく、反応ガスの流れの向きと大筋の流れ方向とは

一致する。ところが、図2(a)の場合のように、反応ガスが、紙面左上の反応ガス入口マニホールド81から、右下の反応ガス出口マニホールド82に向かって流れる場合には、反応ガスの流路は、矢印9の向きと同方向の流路71と直交する方向の流路72とを含む。しかしながら、反応ガスの濃度低下の方向に着目すれば、大局的にみてその方向は矢印9の向きである。上記のような観点から、矢印9の方向を、燃料ガスまたは酸化剤ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きと定義する。図2(b)の場合も、上記と同様に、矢印9の方向が濃度低下の大筋の向きとなる。

【0028】(実施例2)図3は本発明の実施例1とは異なる実施例2のセルの概略構成断面を示す。

【0029】セルの構成は基本的に実施例1と同一である。この実施例においては、空冷によってセル温度を制御している。セパレータを冷却空気の入入口側に延長することにより、反応空気の入入口付近のセル温度を効果的に下げることができる。図では省略してあるが、2種類の反応ガスと冷却空気の流路は互いにシールされ、冷却空気が反応ガスの部分に入ることはないように構成する。

【0030】(実施例3)以下に、一部のガス拡散性を低下させた拡散層の製造方法の実施例を述べる。アセチレンブラックとPTFEディスパージョンを水に加え、超音波分散させることにより、カーボン粒子を含む分散液を作った。カーボンとPTFEの重量比は5:1である。次にこの分散液をカーボンクロスに含浸させた後、硫酸を加えてカーボン粒子とPTFEを凝集させた。余分な分散液を除去し、これを340℃で熱処理することによりPTFEを溶融させて、カーボン粒子をカーボンクロスに固着させた。

【0031】こうして得られたカーボンクロスの気孔率は、当初の83%から36%に低下した。燃料電池拡散層の酸化剤ガス入入口側25%を、このカーボンクロスとし、残りの75%には未処理のカーボンクロスを使用した。

【0032】従来、一部のガス拡散性を低下させた拡散層の製造方法としては、カーボンクロスの編み目を密にして、空隙率を変化させる方法が知られているが、上記方法によれば、簡単な方法で、カーボンクロスの気孔率を任意に調整可能である。

【0033】上記拡散層を用いて、燃料電池の発電状態における電流密度分布を計測したところ、セル温度70℃で露点-20℃の空気を酸化剤として使用した場合、従来のセルでは酸化剤ガス入入口側に当たる部分の電流密度は、平均値の10%以下であったのに対して、本実施例では平均値の60%に改善された。

【0034】(実施例4)PTFE溶液で表面を濡らしたカーボンクロスにアセチレンブラック粉末を振り掛け、カーボン粒子を付着させたのち、少量のPTFE溶

液を噴霧した。カーボン粒子の付着量は、四角いカーボンクロスの1つの辺から対向する辺に向かって次第に減少するようにし、全面積の半分は全くカーボン粒子を含まない状態とした。

【0035】このカーボンクロスを340℃でホットプレスして、内部にカーボン粒子を固着させた。こうして得られたカーボンクロスを燃料電池の酸化剤ガス側に使用した。上記方法によれば、簡単にカーボンクロスの気孔率の調整が可能であると共に、実施例3の方法に比較して、カーボン粒子の固着がPTFEの少量噴霧によってなされるので、電気抵抗が小となる利点がある。

【0036】上記方法によって製造した拡散層を用いて、同じくセル温度70℃で露点-20℃の空気を酸化剤として使用した場合の電流密度分布を計測したところ、本実施例では平均電流密度に対して70%の電流密度が酸化剤ガス入入口部分で得られた。

【0037】

【発明の効果】上記のとおり、この発明によれば、固体高分子電解質膜を挟んで配設した、触媒層と多孔質の拡散層とからなるアノード電極およびカソード電極と、前記アノード電極に水素を含む燃料ガスを供給・排出するための燃料ガス流路を有し、前記カソード電極に酸化剤ガスを供給・排出するための酸化剤ガス流路を有してなるセパレータとを備え、このセパレータは、冷却媒体により冷却可能に構成された固体高分子電解質型燃料電池において、燃料電池の運転時に、前記酸化剤ガス流路の酸化剤ガス供給側の温度が、酸化剤ガス排出側の温度よりも低くなるようにし、かつ、酸化剤ガス供給側の前記拡散層のガス拡散性は、酸化剤ガス排出側のガス拡散性よりも低くなるように構成したものとする(請求項1)、さらに、上記請求項1において、前記燃料ガス流路と酸化剤ガス流路は、燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きが、それぞれ逆方向となるように構成したものとする(請求項2)ことにより、温度分布と拡散性を調節した拡散層によって、電解質の完全な乾燥が抑制され、定常運転のセル温度でも、特別な加湿操作なしに、電池反応を安定して持続させることができ、いわゆる無加湿の固体高分子電解質型燃料電池が提供できる。

【0038】また、カーボンクロスまたはカーボンペーパーからなる拡散層の内部に、カーボン粒子を固着させて気孔率を低下させた部分を作製し、反応ガス供給側と排出側とでガス拡散性に差を設けた拡散層を製造することにより、上記固体高分子電解質型燃料電池に好適な拡散層を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例を示す要部構成断面図

【図2】反応ガスの流れ方向の濃度低下の大筋の向きに関する説明図

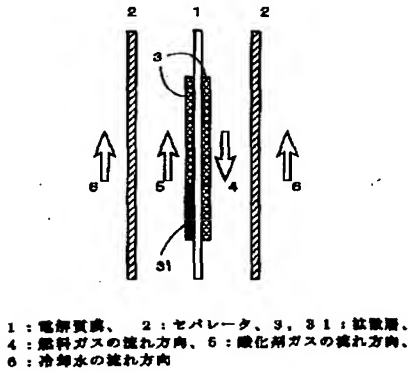
【図3】この発明の異なる実施例を示す要部構成断面図

【図4】固体高分子電解質型燃料電池のセルの構成を示す斜視図

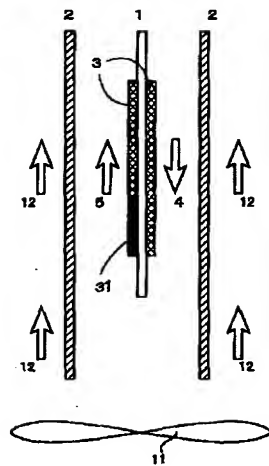
【符号の説明】

1：電解質膜、2、21：セパレータ、3、31：拡散層、4：燃料ガスの流れ方向、5：酸化剤ガスの流れ方向

【図1】

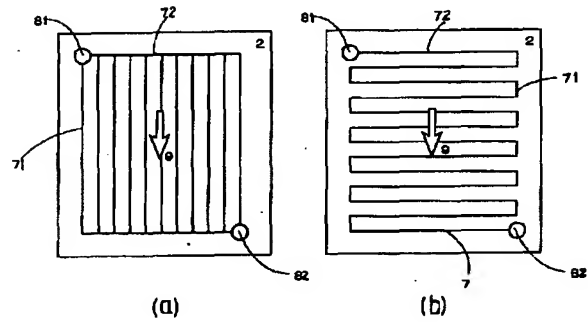


【図3】



向、6：冷却水の流れ方向、10：触媒層、11：冷却ファン、12：冷却空気の流れ方向、71、72：反応ガスの流路、81：反応ガス入口マニホールド、82：反応ガス出口マニホールド。

【図2】



【図4】

